

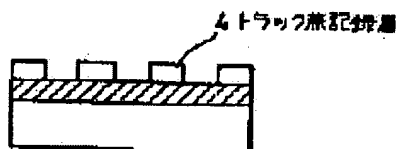
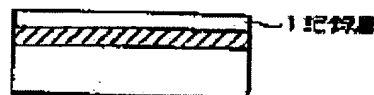
**PRODUCTION OF RECORDING MEDIUM**

**Patent number:** JP3295044  
**Publication date:** 1991-12-26  
**Inventor:** KAWADE ISAAKI; others: 03  
**Applicant:** CANON INC  
**Classification:**  
- **International:** G11B9/00  
- **European:**  
**Application number:** JP19900096178 19900413  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP3295044**

**PURPOSE:** To obtain the recording medium which can record and reproduce a large quantity of information with a probe electrode by partially changing the thickness of the recording layers on counter electrodes disposed opposite to the probe electrode.

**CONSTITUTION:** A conductive material to constitute the counter electrodes 2 is formed on a substrate 3. The recording layer 1 is then laminated over the entire surface on the counter electrode 2. The thickness of the recording layer is thereafter partially changed, by which the recording layers 4 in common use as tracks having desired shapes are formed. The formation of the recording layers 4 in common use as the tracks is executed by partially changing the thickness of the recording layers by irradiation with an electron beam or ion beam. The film thickness of the recording layers 1 is specified to  $\geq$  several Angstrom to  $\leq 100$  Angstrom, more preferably  $\geq$  several Angstrom to  $\leq 30$  Angstrom. The width of the recording layers 4 in common use as the tracks is specified to  $\geq 50$  Angstrom and  $\leq 900$  Angstrom and the pitch is specified to  $\geq 80$  Angstrom to  $\leq 10,000$  Angstrom. The recording layer 1 is formed of the monomolecular films or accumulated films of an org. compd. having a group possessing a pi electron level and a group possessing a sigma electron level by an LB method.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-295044

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>  
G 11 B 9/00識別記号 庁内整理番号  
9075-5D

⑬ 公開 平成3年(1991)12月26日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全11頁)

⑭ 発明の名称 記録媒体の製造方法

⑯ 特 願 平2-96178

⑰ 出 願 平2(1990)4月13日

⑱ 発 明 者	河 出 一 佐 哲	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	森 川 有 子	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	栗 原 須 生 美	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	高 松 修	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キャノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑳ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄	外1名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

## 記録媒体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. ブローブ電極により素子に流れる電流を検出する記録再生装置に用いる記録媒体であって、該ブローブ電極と対向配置した対向電極上の電気メモリー効果を有する記録層の厚みを部分的に変化させることにより、記録媒体にトラックを設けることを特徴とする記録媒体の製造方法。

2. 記録層を対向電極上の全面に積層した後、電子ビームあるいはイオンビーム照射により部分的に該記録層の厚みを変化させることにより、トラックを形成する請求項(1)に記載の記録媒体の製造方法。

3. 記録層の膜厚を数Å以上100Å以下とする請求項(1)に記載の記録媒体の製造方法。

4. 記録層の膜厚を数Å以上30Å以下とする請求項(1)に記載の記録媒体の製造方法。

5. トラックの幅を、50Å以上900Å以下とする請求項(1)に記載の記録媒体の製造方法。

6. トラックのピッチを、80Å以上1000Å以下とする請求項(1)に記載の記録媒体の製造方法。

7. 記録層が、有機化合物の単分子膜または該単分子膜を累積した累積膜を有している請求項(1)に記載の記録媒体の製造方法。

8. 単分子膜または、累積膜をLB法によって成膜する請求項(7)に記載の記録媒体の製造方法。

9. 有機化合物が分子中にπ電子準位を持つ群とσ電子準位を持つ群とを有する請求項(7)に記載の記録媒体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、ブローブ電極によって記録再生を行なう記録再生装置に用いる記録媒体の製造方法に関するものである。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

近年、メモリー素子の用途はコンピュータ及びその関連機器、ビデオディスク、デジタルオーディオディスク等のエレクトロニクス産業の中核をなすものであり、その開発も活発に進んでいる。メモリー素子に要求される性能は一般的には

- (1) 高密度で、記録容量が大きい
- (2) 記録・再生の応答速度が速い
- (3) エラーレートが小さい
- (4) 消費電力が少ない
- (5) 生産性が高く、価格が安い

等が挙げられる。

従来までは、磁性体や半導体を素材とした磁気メモリー、半導体メモリーが主流であったが、近年レーザー技術の進展に伴い、有機色素、フォトリソグラフィーなどの有機薄膜を用いた安価で高密度な記録媒体を用いた光メモリー素子などが登場してきた。

一方、最近導体の表面原子の電子構造を直接観測できる走査型トンネル顕微鏡（以後STMと略す）が開発され（ヘルベチカ フィジカ アク

タ, 55, 726 (1982). (G. Binnig et al., Helvetica Physica Acta, 55, 726 (1982).)), 単結晶、非晶質を問わず実空間像の高い分解能の測定ができるようになり、しかも媒体に電流による損傷を与えずに低電力で観測できる利点をも有し、さらに大気中でも動作させることが可能であるため広範囲な応用が期待されている。

STMは、金属の探針（プローブ電極）と導電性物質の間に電圧を加えて1 nm程度の距離まで近づけるとトンネル電流が流れることを利用している。この電流は両者の距離変化に非常に敏感であり、トンネル電流を一定に保つように探針を走査することにより実空間の表面構造を描くことができると同時に表面原子の全電子雲に関する種々の情報をも読みとることができる。この際、面内方向の分解能は1 Å程度である。従って、STMの原理を応用すれば十分に原子オーダー（数Å）での高密度記録再生を行なうことが可能である。この際の記録再生方法としては、粒子線（電子線、イオン線）あるいはX線等の高エネルギー電磁波及

び可視・紫外光等のエネルギー線を用いて適当な記録層の表面状態を変化させて記録を行ない、STMで再生する方法や、記録層として電圧電流のスイッチング特性に対してメモリ効果をもつ材料、例えば $\pi$ 電子系有機化合物やカルコゲン化物類の薄膜層を用いて、記録・再生をSTMにより行なう方法等が提案されている。

上記の様な記録・再生方法において、実際に多量の情報を記録・再生するためには、プローブ電極のXY方向（記録媒体面内方向）の位置検出及び補正制御（トラッキング）が必要となる。このトラッキングの方法としては、既に記録媒体基板の原子配列を利用して、高密度かつ高精度に行なう方法が提案されているが、位置検出そのものも極めて高精度に行なう必要があるため、取扱上簡便とはいえない難しかった。

そこで、トラッキングを簡便に行なうために、記録媒体の基板にあらかじめ凹凸を設けることにより案内溝（トラック）を形成し、そのトラックの凹状部分あるいは凸状部分にプローブ電極を追

従させることにより、トラッキングを行なう方法が提案されている。

しかし、この場合、基板にあらかじめ凹凸を形成しなければならない。基板に凹凸を形成する方法としてリソグラフィー技術を用いる方法や、超微粒子の選択的蒸着を用いる方法等が考えられている。前者の方法においては、トラックをレジスト材料で形成する方法、基板を選択的にエッチングしてトラックを作る方法、対向電極を選択的エッチングあるいはリフトオフにより凹凸状に形成し、これのトラックとする方法、等が考えられるが、何れの方法を用いるにしても、トラック形成に複雑な行程が必要になり、また、現状のリソグラフィー技術では0.1  $\mu\text{m}$ 以下の幅を持つトラックを形成することは極めて困難である。また、後者の方法は、基板上にある種の物質を極めて微量蒸着すると、この蒸着物質は基板表面の微細構造を反映した選択的成長をするという性質を利用してトラックを形成するものであり、0.1  $\mu\text{m}$ 以下のトラック幅を得ることが可能であるが、やはりこ

の場合も、基板表面の前処理や蒸着など行程が複雑になるという問題点があった。また、上述した方法の様な場合、トラックの高さを極めて低くしたり、あるいは高さを均一にすることが困難であるという問題点もあった。

すなわち、本発明の目的とするところは、上述した従来技術の問題点に鑑み、プローブ電極を用いた電気的な高密度記録・再生方法において、多量の情報の記録・再生を容易に再現性良く簡便に実行できるようにする記録媒体を、容易に作成することを可能にした記録媒体製造方法を提案することである。

#### 〔課題を解決するための手段及び作用〕

本発明の特徴とするところは、プローブ電極により素子に流れる電流を検出する記録再生装置に用いる記録媒体の製造方法において、該プローブ電極と対向配置した対向電極上に電気メモリー効果を有する記録層の厚みを部分的に変化させることにより、記録媒体にトラックを設けるという記録媒体製造方法である。

して、記録層の膜厚を変化させることによりトラックを形成してもよい。。この時、記録層の厚みを変化させる方法としては、①リソグラフィー技術を用いる方法、②電子ビームやイオンビーム等を照射する方法等を挙げることができる。しかし、現状のリソグラフィー技術では1000Å以下の幅を持つトラックを形成することは極めて困難であり、記録密度としては $10^4 \sim 10^{10}$ ビット/cm<sup>2</sup>程度が限度である。これに対して、後者の方法によると、電子ビームあるいはイオンビームのビーム径を小さく絞って希望の位置に照射し、900 Å以下の幅及び1000 Å以下のピッチで記録層を除去することによって微細なトラックを形成することが可能となり、 $10^{11}$ ビット/cm<sup>2</sup>以上の記録密度を容易に達成できる。この時、記録密度を高めるためには、そのトラックの幅は50 Å～900 Å、ピッチとしては80 Å～1000 Åが好ましく、より好ましくはそれぞれ50 Å～150 Å、80 Å～200 Åである。

以上述べた方法では、記録層を除去する方法として電子ビームあるいはイオンビーム照射方法を

すなわち、本発明によれば、記録層を対向電極上に全面に形成した後部分的に記録層の厚みを変化させてトラックを形成できるため、あらかじめ基板に複雑な行程を用いてトラックを形成する必要がなくなるため、トラック形成が容易に行なえ、記録媒体の製造が簡単になる。それと同時に、凹凸のある基板ではなく平坦な基板上に記録層を形成すれば良いため、より良好な記録層を得ることも可能となる。また、記録層自身がトラックとなるため、トラックの高さを非常に低くかつ制御良く形成することも可能となる。

本発明の記録媒体製造方法として、第1図に一例を示す。まず、第1図aの様に基板3上に対向電極2となる導電性材料を形成する。次に、図1bに示すように記録層1を対向電極2上の全面に均一に積層する。その後、部分的に記録層の厚みを変化させることにより、所望の形状にトラック兼記録層4を形成する(図1c)。ただし、図1では記録層を除去して記録層の有・無によりトラックを形成しているが、記録層を部分的に除去

挙げたが、前記条件を満たすトラックを形成できればこれに限定する必要はなく、また、最初から基板上に所望の位置に部分的に厚みを変化させて記録層を形成することによりトラックを設けても良い。

本発明で用いる記録層としては、電流-電圧特性においてメモリースイッチング現象(電気メモリー効果)を有する材料、例えば、 $\pi$ 電子準位をもつ群と $\sigma$ 電子準位のみを有する群を併有する分子を電極上に積層した有機単分子膜あるいはその累積膜を用いることが可能となる。

一般に有機材料のほとんどは絶縁性もしくは半絶縁性を示すことから係る本発明において、適用可能な $\pi$ 電子準位を持つ群を有する有機材料は著しく多岐にわたる。

本発明に好適な $\pi$ 電子系を有する色素の構造として例えば、フクロシアニン、テトラフェニルボルフィリン等のボルフィリン骨格を有する色素、スクアリリウム基及びクロコニックメチン基を結合鎖として持つアズレン系色素及びキノリン、ベ

ンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール等の2個の含窒素複素環をスクアリリウム基及びクロコニックメチン基により結合したシアニン系類似の色素、またはシアニン色素、アントラセン及びピレン等の縮合多環芳香族、及び芳香環及び複素環化合物が重合した鎖状化合物及びジアセチレン基の重合体、さらにはテトラシアノキノジメタンまたはテトラチアフルバレンの誘導体及びその類縁体及びその電荷移動錯体、またさらにはフェロセン、トリスビビリジニルテニウム錯体等の金属錯体化合物が挙げられる。

本発明に好適な高分子材料としては、例えばポリアクリル酸誘導体等の付加重合体、ポリイミド等の縮合重合体、ナイロン等の開環重合体、バクテリオロドプシン等の生体高分子が挙げられる。

有機記録層の形成に関しては、具体的には蒸着法やクラスターイオンビーム法等の適用も可能であるが、制御性、容易性そして再現性から公知の従来技術の中では前述したLB法が極めて好適であ

る。

このLB法によれば、1分子中に疎水性部位と親水性部位とを有する有機化合物の単分子膜またはその累積膜を基板上に容易に形成することができ、分子オーダーの厚みを有し、かつ大面積にわたって均一、均質な有機超薄膜を安定に供給することができる。

LB法は分子内に親水性部位と疎水性部位とを有する構造の分子において、両者のバランス（両親媒性のバランス）が適度に保たれているとき、分子は水面上で親水性基を下に向けて単分子の層になることを利用して単分子膜またはその累積膜を作成する方法である。

疎水性部位を構成する基としては、一般に広く知られている飽和及び不飽和炭化水素基や縮合多環芳香族基及び鎖状多環フェニル基等の各種疎水基が挙げられる。これらは各々単独またはその複数が組み合わされて疎水性部位を構成する。一方、親水性部位の構成要素として最も代表的なものは、例えばカルボキシル基、エステル基、酸

アミド基、イミド基、ヒドロキシル基、さらにはアミノ基（1，2，3級及び4級）等の親水性基等が挙げられる。これらも各々単独またはその複数が組み合わされて上記分子の親水性部分を構成する。

これらの疎水性基と親水性基をバランス良く併有し、かつ適度な大きさを持つπ電子系を有する有機分子であれば、水面上で単分子膜を形成することが可能であり、本発明に対して極めて好適な材料となる。

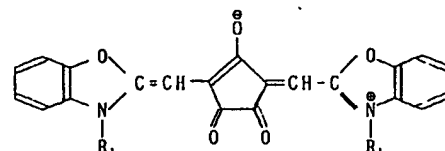
具体例としては、例えば下記の如き分子等が挙げられる。

（以下余白）

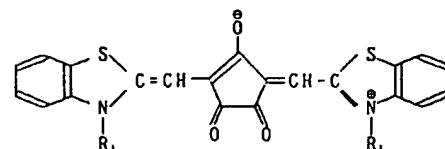
# <有機材料>

## [1] クロコニックメチン色素

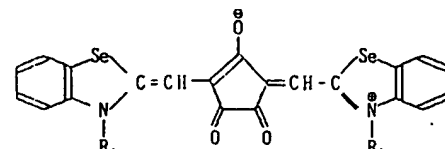
1)



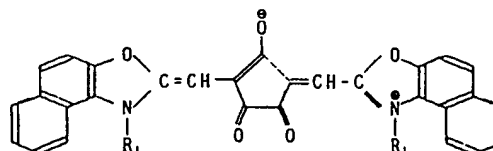
2)



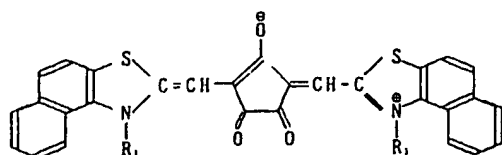
3)



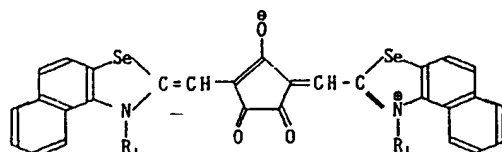
4)



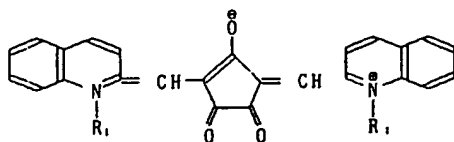
5)



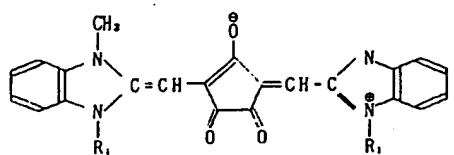
6)



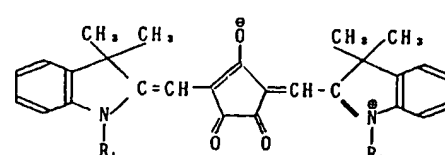
7)



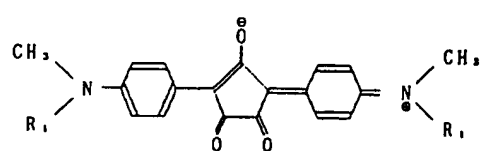
8)



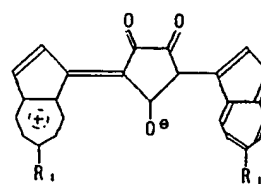
9)



10)



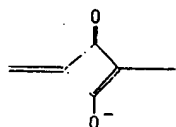
11)



ここで $R_1$ は前述の $\sigma$ 電子準位をもつ群に相当したもので、しかも水面上で単分子膜を形成しやすくするために導入された長鎖アルキル基で、その炭素数 $n$ は $5 \leq n \leq 30$ が好適である。

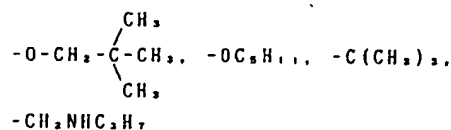
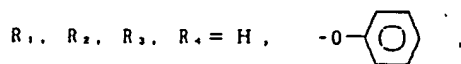
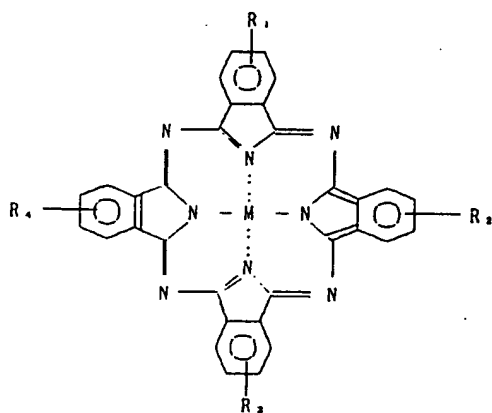
## 【Ⅱ】スクアリリウム色素

【Ⅰ】で挙げた化合物のクロコニックメチン基を下記の構造を持つスクアリリウム基で置き換えた化合物。



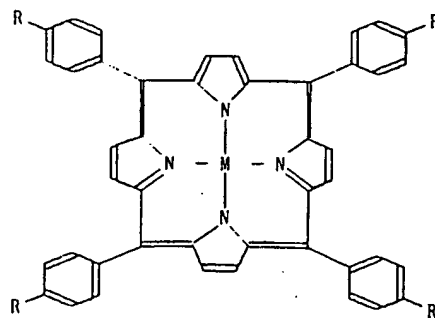
## 【Ⅲ】ポルフィリン系色素化合物

1)



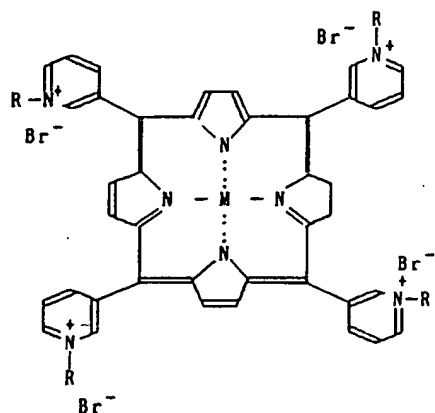
$M = H_2, Cu, Ni, Al-Ce$  及び  
希土類金属イオン

2)



$M = H_2, Cu, Ni, Zn, Al-Ce$   
及び希土類金属イオン

3)



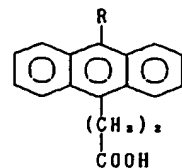
$$R = C_nH_{2n+1}, \quad 5 \leq n \leq 25$$

$$M = H_2, Cu, Ni, Zn, Al-Cd$$

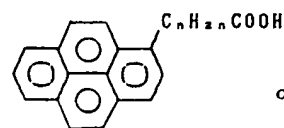
及び希土類金属イオン

Rは単分子膜を形成しやすくするために導入されたもので、ここで挙げた置換基に限るものではない。又、 $R_1 \sim R_4$ , Rは前述したσ電子準位をもつ群に相当している。

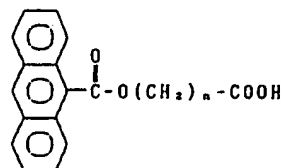
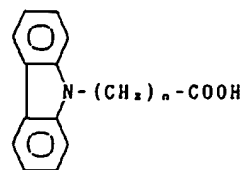
## [IV] 縮合多環芳香族化合物



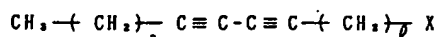
$$R = C_6H_5 \sim C_{12}H_{25}$$



$$6 \leq n \leq 20$$



## [V] ジアセチレン化合物



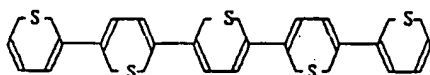
$$0 \leq n, l \leq 20$$

$$\text{但し } n + l > 10$$

Xは親水基で一般的には-COOHが用いられるが-OH, -CONH<sub>2</sub>等も使用できる。

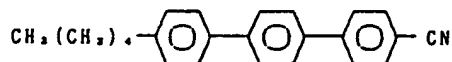
## [VI] その他

1)

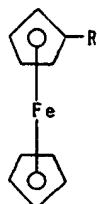


キンキチエニル

2)

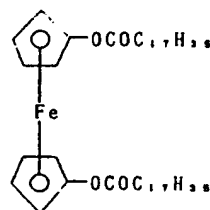


3)

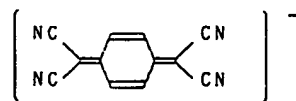
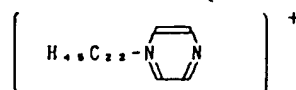


$$R = CONHC_6H_5, \quad OCOC_6H_5$$

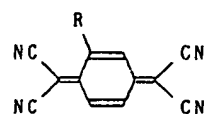
4)



5)



6)

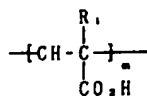


$$R = C_6H_5, \quad C_6H_4$$

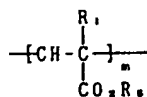
## &lt;有機高分子材料&gt;

## 〔Ⅰ〕付加重合体

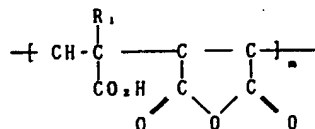
## 1) ポリアクリル酸



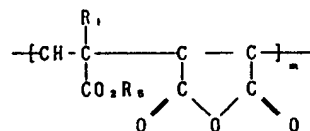
## 2) ポリアクリル酸エステル



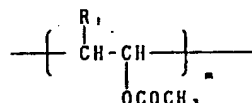
## 3) アクリル酸コポリマー



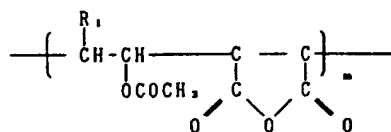
## 4) アクリル酸エステルコポリマー



## 5) ポリビニルアセテート

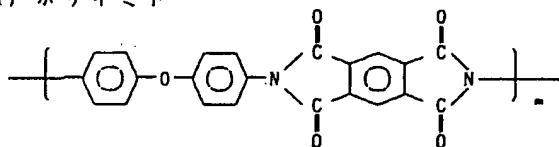


## 6) 酢酸ビニルコポリマー

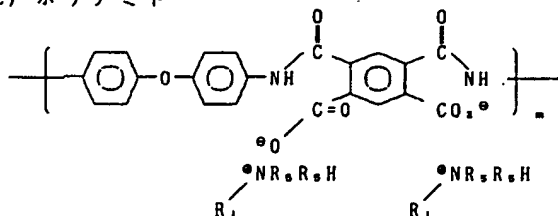


## 〔Ⅱ〕縮合重合体

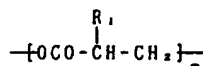
## 1) ポリイミド



## 2) ポリアミド

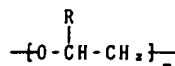


## 3) ポリカーボネート



## 〔Ⅲ〕開環重合体

## 1) ポリエチレンオキシド



ここで、 $\text{R}_1$ は水面上で単分子膜を形成し易くするために導入された長鎖アルキル基で、その炭素数  $n$  は  $5 \leq n \leq 30$  が好適である。

また、 $\text{R}_2$ は短鎖アルキル基であり、炭素数  $n$  は  $1 \leq n \leq 4$  が好適である。重合度  $m$  は  $100 \leq m \leq 5000$  が好適である。

以上、具体例として挙げた化合物は基本構造のみであり、これら化合物の種々の置換体も本発明において好適であることは言うにおよばない。

尚、上記以外でもLB法に適している有機材料、有機高分子材料であれば、本発明に好適なのは言うまでもない。例えば近年研究が盛んになりつつある生体材料（例えばバクテリオロドプシンやチトクロームC）や合成ポリペプチド(PBLG)等も適用が可能である。

これらの  $\pi$  電子準位を有する化合物の電気メモリー効果は、数  $10\mu\text{s}$  以下の膜厚のもので観測されているが、記録・再生時にプローブ電極と対向電極間に流れるトンネル電流を用いるため、プローブ電極と対向電極間にトンネル電流が流れるよう

両者間の距離を近づけなければならないので、本発明の記録層の膜厚は、数Å以上100Å以下、好ましくは、数Å以上30Å以下である。

本発明において、上記の如き有機材料が積層された薄膜を支持するための基板としては、表面が平滑であれば、どのような材料を用いても良いが、前述したトラック形成法によってある程度利用できる基板材料は限定される。

本発明で用いられる基板電極の材料も高い導電性を有するものであればよく、例えばAu, Pt, Ag, Pd, Al, In, Sn, Pb, Wなどの金属やこれらの合金、さらにはグラファイトやシリサイド、またさらにはITOなどの導電性酸化物を始めとして数多くの材料が挙げられ、これらの本発明への適用が考えられる。係る材料を用いた電極形成法としても従来公知の薄膜技術で十分である。ただし、基板上に直接形成される電極材料は表面がLB膜形成の際、絶縁性の酸化物をつくらない導電材料、例えば貴金属やITOなどの酸化物導電体を用いることが望ましく、なおかつ何れの材料を用い

るにしてもその表面が平滑であることが好ましい。

また、プローブ電極の材料は、導電性を示すものであれば何を用いてもよく、例えばPt, Pt-Ir, W, Au, Ag等が挙げられる。プローブ電極の先端は、記録・再生・消去の分解能を上げるためできるだけ尖らせる必要がある。本発明では、針状の導電性材料を電界研磨法を用い先端形状を制御して、プローブ電極を作製しているが、プローブ電極の作製方法及び形状は何らこれに限定するものではない。

さらにはプローブ電極の本数も一本に限る必要もなく、位置検出用と記録・再生用とを分ける等、複数のプローブ電極を用いても良い。

次に、本発明の記録媒体を用いる記録・再生装置を第2図のブロック図を用いて説明する。第2図中、5は記録媒体に電圧を印加するためのプローブ電極であり、このプローブ電極から記録層1に電圧を印加することによって記録・再生を行なう。対象となる記録媒体は、XYステージ12上

に載置される。10はプローブ電流増幅器で、9はプローブ電流を読み取りプローブ電極の高さが一定になるように圧電素子を用いた微動機構6、7を制御するサーボ回路である。11はプローブ電極5と対向電極2との間に記録・消去用のパルス電圧を印加するための電源である。

パルス電圧を印加するときプローブ電流が急激に変化するためサーボ回路9は、その間出力電流が一定になるように、HOLD回路をONにするように制御している。

8はXY方向にプローブ電極5を移動制御するためのXY走査駆動回路である。13と14は、あらかじめ $10^{-8}$ A程度のプローブ電流が得られるようにプローブ電極5と記録媒体との距離を粗動制御したり、プローブ電極と基板とのXY方向相対変位を大きくとる（微動制御機構の範囲外）のに用いられる。

これらの各機器は、全てマイクロコンピュータ15により中央制御されている。また16は表示装置を表している。

また、圧電素子を用いた移動制御における機械的性能を下記に示す。

Z方向微動制御範囲 : 0.1nm ~ 1μm

Z方向粗動制御範囲 : 10nm ~ 10mm

XY方向走査範囲 : 0.1nm ~ 1μm

XY方向粗動制御範囲 : 10nm ~ 10mm

計測、制御許容誤差 : < 0.1nm (微動制御時)

計測、制御許容誤差 : < 1nm (粗動制御時)

[実施例]

以下、本発明を実施例に従って説明する。

[実施例1]

光学研磨したガラス基板（基板3）を中性洗剤及びトリクレンを用いて洗浄した後、下引き層としてCrを真空蒸着（抵抗加熱）法により厚さ50Å堆積させ、更にAuを同法により400Å蒸着し、対向電極2を形成した。

次に、スクアリウムビス-6-オクチルアズレン（以下SOAZと略す）を濃度0.2mg/mlで溶かしたクロロホルム溶液を20℃の水相上に展開し、水面上に単分子膜を形成した。溶媒の蒸発を待ち係

る単分子膜の表面圧を $20\text{mN/m}$ まで高め、さらにこれを一定に保ちながら前記の対向電極を形成した基板を水面に横切るように速度 $5\text{mm/分}$ で静かに浸漬し、さらに引き上げて、2層のY形単分子膜の累積を行ない、前記対向電極2上に2層の累積膜を形成して、記録層1とした。

次に、記録層1上にビーム径 $40\text{\AA}$ 、加速電圧 $100\text{KV}$ 、ビーム電流 $5\text{pA}$ で電子ビームを $150\text{\AA}$ ピッチ、長さ $100\mu\text{m}$ に渡って順次照射することにより、記録層であるSOAZを部分的に除去して、幅約 $100\text{\AA}$ の記録層からなるトラックを形成した。また、この時電子ビームのドーズ量が約 $1\text{C/cm}^2$ になる様に走査速度を調節した。

以上の様な方法により作成した記録媒体に、第2図に示した記録・再生装置を用いて記録・再生、消去の実験を行なった。ただし、プローブ電極5として電界研磨法によって作成した白金/ロジウム製のプローブ電極を用いており、このプローブ電極5は記録層1に電圧を印加できるように、圧電素子により、その距離(Z)が制御され

ている。さらに上記機能を持ったままプローブ電極5が面内(X, Y)方向にも移動制御できるように微動制御機構系が設計されている。

また、プローブ電極5は直接記録・再生・消去を行なうことができる。また、記録媒体は高精度のXYステージ12の上に置かれ、任意の位置に移動させることができる。よって、この移動制御機構によりプローブ電極5で任意の位置のトラック上に記録・再生及び消去を行なうことができる。

前述したSOAZ2層を累積した記録層1を持つ記録媒体を記録・再生装置にセットした。この時、トラックの長さ方向と記録・再生装置のY方向がほぼ平行となる様に設置した。次に、プローブ電極5と記録媒体の対向電極2との間に $+1.5\text{V}$ の電圧を印加し、記録層1に流れる電流をモニターしながらプローブ電極5と対向電極2の凸状部分との距離(Z)を調整した。この時、プローブ電極5と対向電極2との距離Zを制御するためのプローブ電流 $I_p$ を $10^{-8}\text{A} \geq I_p \geq 10^{-10}\text{A}$ になるよう

に設定した。次に、距離Zを一定に保ちながら、プローブ電極5をX方向、すなわちトラックを横切る方向に走査させ、記録媒体にトラックが形成されていることを確認した後、プローブ電極5を任意のトラック(記録層)上で保持した。次に、プローブ電極と対向電極の距離Zを一定に保ちながら、プローブ電極をY方向に走査させた。この時、前述した方法によりトラッキングを行なうことにより、任意のトラック上をこれから外れることなくプローブ電極5を走査させることが可能であることがわかった。

次に、プローブ電極をトラック上で走査させながら、 $50\text{\AA}$ ピッチで情報の記録を行なった。かかる情報の記録は、プローブ電極5を+側、対向電極2を-側にして、電気メモリー材料(SOAZ-LB膜2層)が低抵抗状態(ON状態)に変化する様に、第3図に示すしきい値電圧 $V_{th, on}$ 以上の三角波パルス電圧を印加した。その後、プローブ電極を記録開始点に戻し、再びトラック上を走査させた。その結果、記録ビットにおいては

$0.7\text{mA}$ 程度のプローブ電流が流れ、ON状態となっていることが示された。以上の再生実験において、ビットエラーレートは $3 \times 10^{-6}$ であった。

なお、プローブ電極を電気メモリー材料がON状態からOFF状態に変化するしきい値電圧 $V_{th, off}$ 以上の $10\text{V}$ に設定し、再び記録位置をトレースした結果、全ての記録状態が消去されOFF状態に移したことも確認した。

なお、SOAZ1層あたりの厚さは、小角X線回折法により求めたところ、約 $15\text{\AA}$ であった。

#### [実施例2]

実施例1において、電子ビーム照射のピッチを $80\text{\AA}$ とした他は全く同様にして、記録媒体を作成した。この時、トラックの幅は約 $50\text{\AA}$ であった。かかる記録媒体を用い実施例1と同様にして記録・再生実験を行なったところ、ビットエラーレートは $1 \times 10^{-6}$ であり、消去も可能であった。

#### [実施例3]

実施例1と全く同様に、ガラス基板上に対向電極を形成した後に、ポリイミドLB膜を2層累積し

記録層1を形成した。なお、ポリイミドLB膜の形成方法は以下の通りである。

ポリアミク酸(分子量約20万)を濃度 $1 \times 10^{-2}\%$ (g/g)で溶かしたジメチルアセトアミド溶液を、水温20℃の純粋の水相上に展開し、水面上に単分子膜を形成した。この単分子膜の表面圧を25mN/mまで高め、更にこれを一定に保ちながら、前記基板を水面に横切るように5mm/分で移動させて浸漬、引き上げを行ない、Y型単分子膜の累積を行なった。更にこれらの膜を300℃で10分加熱を行なうことによりポリイミドにした。なお、ポリイミド1層あたりの厚さは、エリブソメトリ法により約4Åと求められた。

以上のように形成したポリイミドから成る記録層にビーム径500Å、加速電圧40KV、ビーム電流14pAでAuイオンを1000Åピッチ、長さ100μmに渡って順次照射することにより、記録層であるポリイミドを部分的に除去して、幅約500Åの記録層からなるトラックを形成した。この時、Auイオンのドーズ量が $1 \times 10^{14}$ 個/cm<sup>2</sup>になる様に走査

速度を調節した。

この記録媒体についても実施例1と同様に、記録・再生、消去の実験を行なったところ、ビットエラーレートは $1 \times 10^{-8}$ であり、消去も可能であった。

以上述べてきた実施例中では、トラック形成時に、記録層を全面に形成してから除去するという方法を用いたが、これに限定することはなく、最初から記録層の厚みの変化を設けながら形成しても構わない。また、記録層除去の方法も、電子ビーム照射やイオンビーム照射に限る必要はない。また、トラックの形状についても直線状のものについて述べてきたが、これに限ることはなく、螺旋状、円状等他の形態であっても全く構わない。また、記録層の形成にLB法を使用してきたが、極めて薄く均一な膜が作成できる成膜法であればLB法に限らず使用可能であり、具体的にはMBEやCVD法等の成膜法が挙げられる。さらに基板材料やその形状も本発明は何ら限定するものではない。さらには、本実施例においてはプローブ

電極を1本としたが、記録・再生用のものとトラッキング用のものを各々分けて2本以上としても良い。

#### [発明の効果]

以上述べたように、本発明に依れば、

①光記録に比べて、はるかに高密度な記録が可能な全く新しい記録媒体において、その製造行程を簡易化することが可能となる。

②単分子膜の累積によって記録層及びトラックを形成するため、分子オーダー(数Å～数10Å)による膜厚制御が容易に実現でき、トラックの高さを分子オーダーにできた。

③平滑な基板上に記録層を形成すれば良いため、より良好な記録層を得ることができ、また、再現性が高い。

といったような効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図a～cは本発明に用いた記録媒体製造方法の一例を示す図である。

第2図は本発明で用いた記録・再生装置の構成

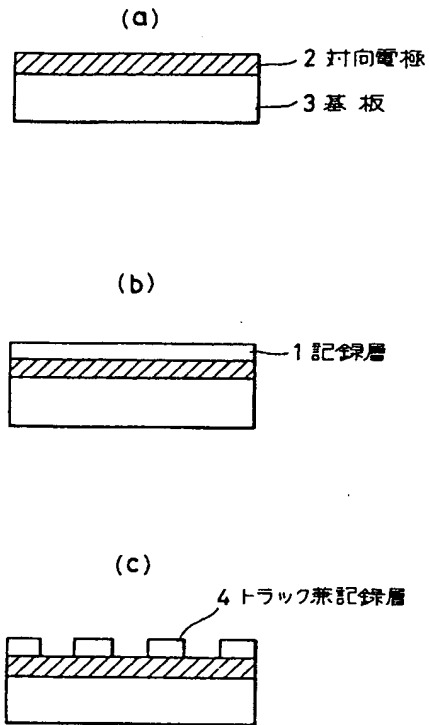
のブロック図である。

第3図は本発明の記録媒体に記録を行なう際に加えるパルス信号波形である。

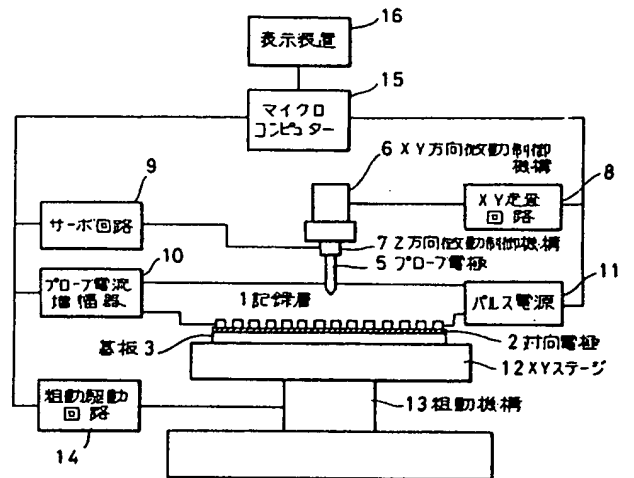
- |               |              |
|---------------|--------------|
| 1…記録層         | 2…対向電極       |
| 3…基板          | 4…トラック兼記録層   |
| 5…プローブ電極      |              |
| 6…XY方向微動制御機構  |              |
| 7…Z方向微動制御機構   |              |
| 8…XY方向走査駆動回路  |              |
| 9…サーボ回路       | 10…プローブ電流増幅器 |
| 11…パルス電源      | 12…XYステージ    |
| 13…粗動機構       | 14…粗動駆動回路    |
| 15…マイクロコンピュータ |              |
| 16…表示装置       |              |

出願人    キヤノン株式会社  
 代理人    豊田 善雄  
 “        渡辺 敬介

第1図



第2図



第3図

